

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平11-35815

(43) 公開日 平成11年(1999) 2月9日

(51) Int.Cl.⁶

識別記号

F I

C 0 8 L 69/00

C 0 8 L 69/00

C 0 8 K 5/07

C 0 8 K 5/07

5/13

5/13

5/3475

5/3475

5/521

5/521

審査請求 未請求 請求項の数 5 O L (全 8 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号

特願平9-189684

(22) 出願日

平成9年(1997) 7月15日

(71) 出願人 000215888

帝人化成株式会社

東京都千代田区内幸町1丁目2番2号

(72) 発明者 徳田 俊正

東京都千代田区内幸町1丁目2番2号 帝

人化成株式会社内

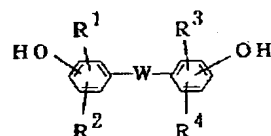
(74) 代理人 弁理士 前田 純博

(54) 【発明の名称】 ポリカーボネート組成物

(57) 【要約】

【課題】 9, 9-ビス(4-ヒドロキシフェニル)フルオレンから得られるポリカーボネートの好ましい特性を保持しつつ、安全性や熱安定性の改善されたポリカーボネート組成物を提供する。

【解決手段】 全芳香族ジヒドロキシ成分の5~95モル%が9, 9-ビス(4-ヒドロキシ-3-メチルフェニル)フルオレン、95~5モル%が下記一般式〔1〕



..... [1]

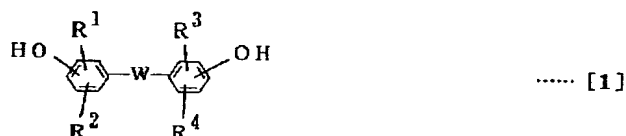
りなる群から選択された少くとも1種のリン化合物が、該共重合体に対して0.0001~0.05重量%の割合で配合されたポリカーボネート組成物。

〔式中、R¹~R⁴は夫々独立して水素原子、炭素原子数1~9の芳香族基を含んでもよい炭化水素基又はハロゲンであり、Wは単結合、炭素原子数1~20の芳香族基を含んでもよい炭化水素基、O、S、SO、SO₂、CO又はCOO基である〕で表されるジヒドロキシ成分からなるポリカーボネート共重合体に、リン酸、亜リン酸、ホスホン酸、亜ホスホン酸及びこれらのエステルよ

【特許請求の範囲】

【請求項1】 全芳香族ジヒドロキシ成分の5～95モル％が9，9-ビス（4-ヒドロキシ-3-メチルフェニル）フルオレン、95～5モル％が下記一般式〔1〕

【化1】



〔式中、R¹～R⁴は夫々独立して水素原子、炭素原子数1～9の芳香族基を含んでもよい炭化水素基又はハロゲンであり、Wは単結合、炭素原子数1～20の芳香族基を含んでもよい炭化水素基、O、S、SO、SO₂、C O又はC O O基である〕で表されるジヒドロキシ成分からなるポリカーボネート共重合体に、リン酸、亜リン酸、ホスホン酸、亜ホスホン酸及びこれらのエステルよりなる群から選択された少くとも1種のリン化合物が、該共重合体に対して0.0001～0.05重量％の割合で配合されたポリカーボネート組成物。

【請求項2】 該リン化合物が、下記一般式〔2〕～〔5〕

【化2】



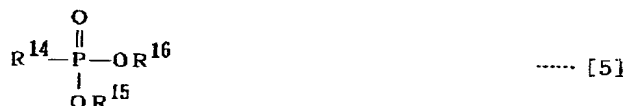
【化3】



【化4】



【化5】



〔式中、R⁵～R¹⁶は夫々独立して水素原子、炭素数1～20のアルキル基、炭素数6～15のアリール基又は炭素数7～18のアラルキル基である〕よりなる群から選択された少くとも1種のリン化合物である請求項1記載のポリカーボネート組成物。

【請求項3】 ヒンダードフェノール系酸化防止剤を0.001～0.1重量％、ベンゾトリアゾール系又はベンゾフェノン系紫外線吸収剤を0.05～2.0重量％の割合で配合された請求項1又は2記載のポリカーボネート組成物。

【請求項4】 一般式〔1〕で表される化合物が、2，2-ビス（4-ヒドロキシフェニル）プロパンである請求項1～3いずれか1項記載のポリカーボネート組成物。

【請求項5】 ポリカーボネート共重合体が、その0.7gを塩化メチレン100mlに溶解した溶液の20℃において測定された比粘度が0.17～0.95の範囲である請求項1記載のポリカーボネート組成物。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、ポリカーボネート組成物に関する。更に詳しくは優れた透明性及耐熱性を有し、高屈折率で且つ安全性や熱安定性の改善されたポリカーボネート組成物に関する。

【0002】

【従来の技術】従来、2，2-ビス（4-ヒドロキシフェニル）プロパンにカーボネート前駆体物質を反応させて得られるポリカーボネートは透明性、耐熱性、機械的特性、寸法安定性が優れているがゆえにエンジニアリングプラスチックとして多くの分野に広く使用されている。特に透明性に優れることから光学材料としての用途も多い。しかしながら、近年成形品の軽薄短小化に伴い、熱源により接近して使用するレンズのように耐熱性に優れ且つ高屈折率を有する新しい材料が望まれている。また、より熱安定性に優れ、より安全性の高い樹脂が求められている。

【0003】一方、9，9-ビス（4-ヒドロキシフェニル）フルオレンにカーボネート前駆体を反応させて得られるポリカーボネートは公知であり、高屈折率で耐熱性が良好なことも知られている。しかしながら、上記9，9-ビス（4-ヒドロキシフェニル）フルオレンから得られたポリカーボネートは、特に皮膚の弱い人にとっては、成形時にかぶれを起す場合のあることが明らかになった。

【0004】

【発明が解決しようとする課題】本発明の課題は、9，9-ビス（4-ヒドロキシフェニル）フルオレンから得られるポリカーボネートの好ましい特性即ち優れた透明性及耐熱性及び高屈折率を保持しつつ、成形時においてかぶれを起さない安全性や熱安定性の改善されたポリカーボネート組成物を提供することにある。

【0005】本発明者は、この課題を達成せんとして鋭意研究を重ねた結果、特定位置にメチル基を置換した9，9-ビス（4-ヒドロキシ-3-メチルフェニル）フルオレンを使用し、更に特定量の他のジヒドロキシ成分を併用して得られるポリカーボネート共重合体に、特定のリン化合物を配合したポリカーボネート組成物が上記課題を達成し得ることを見出し、本発明に到達した。

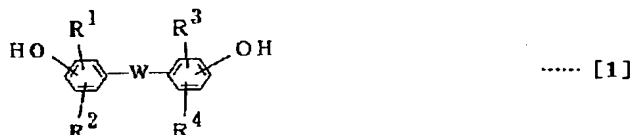
【0006】

【課題を解決するための手段】本発明は、全芳香族ジヒ

ドロキシ成分の5～95モル%が9, 9-ビス(4-ヒドロキシ-3-メチルフェニル)フルオレン、95～5モル%が下記一般式[1]

【0007】

【化6】



【0008】[式中、R¹～R⁴は夫々独立して水素原子、炭素原子数1～9の芳香族基を含んでもよい炭化水素基又はハロゲンであり、Wは単結合、炭素原子数1～20の芳香族基を含んでもよい炭化水素基、O、S、SO、SO₂、CO又はCOO基である]で表されるジヒドロキシ成分からなるポリカーボネート共重合体に、リン酸、亜リン酸、ホスホン酸、亜ホスホン酸及びこれらのエステルよりなる群から選択された少くとも1種のリン化合物が、該共重合体に対して0.0001～0.05重量%の割合で配合されたポリカーボネート組成物に係るものである。

【0009】本発明のポリカーボネート共重合体は、それを構成する芳香族ジヒドロキシ成分として9, 9-ビス(4-ヒドロキシ-3-メチルフェニル)フルオレンが全芳香族ジヒドロキシ成分の少くとも5～95モル%、好ましくは7～85モル%、更に好ましくは10～75モル%であるのが有利である。5モル%未満の場合、本発明の目的である耐熱用材料として不満足な性質となり好ましくない。

【0010】本発明のポリカーボネート共重合体において用いられる他のジヒドロキシ成分としては、通常ポリカーボネートのジヒドロキシ成分として使用されているものであればよく、例えばハイドロキノン、レゾルシノール、4, 4'-ビフェノール、1, 1-ビス(4-ヒドロキシフェニル)エタン、2, 2-ビス(4-ヒドロキシフェニル)プロパン、2, 2-ビス(4-ヒドロキシ-3-メチルフェニル)プロパン、2, 2-ビス(4-ヒドロキシフェニル)ブタン、1, 1-ビス(4-ヒドロキシフェニル)-1-フェニルエタン、1, 1-ビス(4-ヒドロキシフェニル)シクロヘキサン、1, 1-ビス(4-ヒドロキシフェニル)-3, 3, 5-トリメチルシクロヘキサン、2, 2-ビス(4-ヒドロキシフェニル)ペンタン、4, 4'-(p-フェニレンジイソプロピリデン)ジフェノール、4, 4'-(m-フェニレンジイソプロピリデン)ジフェノール、1, 1-ビス(4-ヒドロキシフェニル)-4-イソプロピルシクロヘキサン、ビス(4-ヒドロキシフェニル)オキシド、ビス(4-ヒドロキシフェニル)スルフィド、ビス(4-ヒドロキシ-3-メチルフェニル)スルフィド、ビス(4-ヒドロキシフェニル)スルホキシド、ビス

(4-ヒドロキシフェニル)スルホン、ビス(3-ブromo-4-ヒドロキシフェニル)スルホン、ビス(4-ヒドロキシフェニル)ケトン、4-ヒドロキシフェニル安息香酸-4'-ヒドロキシフェニルエステル、2, 2-ビス(3-ブromo-4-ヒドロキシフェニル)プロパン等が挙げられ、なかでも2, 2-ビス(4-ヒドロキシフェニル)プロパン、4, 4'-(m-フェニレンジイソプロピリデン)ジフェノールが好ましい。

【0011】ポリカーボネート共重合体はそのポリマー0.7gを100mlの塩化メチレンに溶解し、20℃で測定した比粘度が0.17～0.95のものが好ましく、0.25～0.71の範囲のものがより好ましい。比粘度が0.17未満では成形品が脆くなり、0.95より高くなると熔融粘度及び溶液粘度が高くなり、取り扱いが困難になるので好ましくない。

【0012】本発明のポリカーボネート共重合体は、通常のポリカーボネートを製造するそれ自体公知の反応手段、例えば芳香族ジヒドロキシ成分にホスゲンや炭酸ジエステル等のカーボネート前駆物質を反応させる方法により製造される。次にこれらの製造方法について基本的な手段を簡単に説明する。カーボネート前駆物質として例えばホスゲンを使用する反応では、通常酸結合剤及び溶媒の存在下に反応を行う。酸結合剤としては例えば水酸化ナトリウムや水酸化カリウム等のアルカリ金属水酸化物又はピリジン等のアミン化合物が用いられる。溶媒としては例えば塩化メチレンやクロロベンゼン等のハロゲン化炭化水素が用いられる。また、反応促進のために例えば第三級アミンや第四級アンモニウム塩等の触媒を用いることもできる。その際、反応温度は通常0～40℃であり、反応時間は数分～5時間である。

【0013】カーボネート前駆物質として炭酸ジエステルを用いるエステル交換反応は、不活性ガス雰囲気下所定割合の芳香族ジヒドロキシ成分を炭酸ジエステルと加熱しながら攪拌して、生成するアルコール又はフェノール類を留出させる方法により行われる。反応温度は生成するアルコール又はフェノール類の沸点等により異なるが、通常120～300℃の範囲である。反応はその初期から減圧にして生成するアルコール又はフェノール類を留出させながら反応を完結させる。また、反応を促進するために通常エステル交換反応に使用される触媒を使用することもできる。前記エステル交換反応に使用される炭酸ジエステルとしては、例えばジフェニルカーボネート、ジナフチルカーボネート、ビス(ジフェニル)カーボネート、ジメチルカーボネート、ジエチルカーボネート、ジブチルカーボネート等が挙げられる。これらのうち特にジフェニルカーボネートが好ましい。

【0014】本発明のポリカーボネート共重合体は、その重合反応において、末端停止剤として通常使用される単官能フェノール類を使用することができる。殊にカーボネート前駆物質としてホスゲンを使用する反応の場合

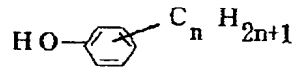
合、単官能フェノール類は末端停止剤として分子量調節のために一般的に使用され、また得られたポリカーボネート共重合体は、末端が単官能フェノール類に基づく基によって封鎖されているので、そうでないものと比べて熱安定性に優れている。かかる単官能フェノール類としては、ポリカーボネートの末端停止剤として使用されるものであればよく、一般にはフェノール又は低級アルキル置換フェノールであって、下記一般式で表される単官能フェノール類を示すことができる。

【0015】

【化7】

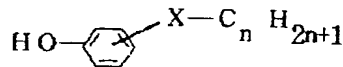


【0016】〔式中、Aは水素原子又は炭素数1～9、好ましくは1～8の脂肪族炭化水素基であり、rは1～5、好ましくは1～3の整数である〕。かかる単官能フ



..... [I-a]

【0019】



【化9】

..... [I-b]

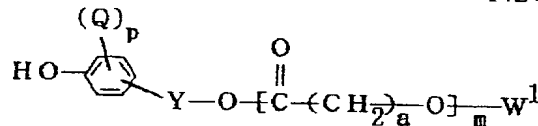
【0020】



【化10】

..... [I-c]

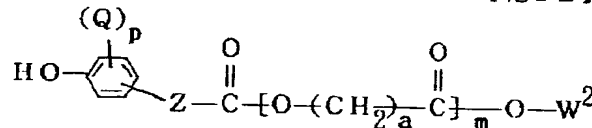
【0021】



【化11】

..... [I-d]

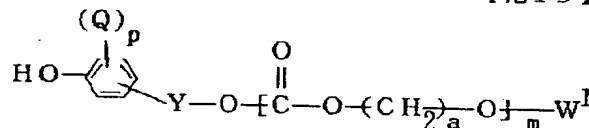
【0022】



【化12】

..... [I-e]

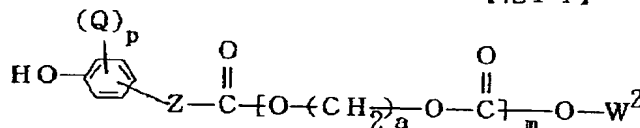
【0023】



【化13】

..... [I-f]

【0024】



【化14】

..... [I-g]

【0025】

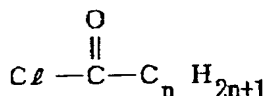
【化15】

エノール類の具体例としては例えばフェノール、p-tert-butylフェノール、p-クミルフェノール及びイソオクチルフェノールが挙げられる。

【0017】また、他の単官能フェノール類としては、長鎖のアルキル基又は脂肪族ポリエステル基を置換基として有するフェノール類又は安息香酸クロライド類、又は長鎖のアルキルカルボン酸クロライド類を使用することができ、これらを用いてポリカーボネート共重合体の末端を封鎖すると、これらは末端停止剤又は分子量調節剤として機能するのみならず、樹脂の熔融流動性が改良され、成形加工が容易になるばかりでなく、基板としての物性も改良される。特に樹脂の吸水率を低くする効果があり、好ましく使用される。これらは下記一般式 [I-a] ~ [I-h] で表される。

【0018】

【化8】



【0026】[各式中、Xは-R-O-、-R-CO-O-又は-R-O-CO-である、ここでRは単結合又は炭素数1~10、好ましくは1~5の二価の脂肪族炭化水素基を示し、Tは単結合又は上記Xと同様の結合を示し、nは10~50の整数を示す。Qはハロゲン原子又は炭素数1~10、好ましくは1~5の一価の脂肪族炭化水素基を示し、pは0~4の整数を示し、Yは炭素数1~10、好ましくは1~5の二価の脂肪族炭化水素基を示し、W¹は水素原子、-CO-R¹⁷、-CO-O-R¹⁸又はR¹⁹である、ここでR¹⁷、R¹⁸及びR¹⁹は夫々炭素数1~10、好ましくは1~5の一価の脂肪族炭化水素基、炭素数4~8、好ましくは5~6の一価の脂環族炭化水素基又は炭素数6~15、好ましくは6~12の一価の芳香族炭化水素基を示す。aは4~20、好ましくは5~10の整数を示し、mは1~100、好ましくは3~60、特に好ましくは4~50の整数を示し、Zは単結合又は炭素数1~10、好ましくは1~5の二価の脂肪族炭化水素基を示し、W²は水素原子、炭素数1~10、好ましくは1~5の一価の脂肪族炭化水素基、炭素数4~8、好ましくは5~6の一価の脂環族炭化水素基又は炭素数6~15、好ましくは6~12の一価の芳香族炭化水素基を示す]

【0027】これらのうち好ましいのは[I-a]及び[I-b]の置換フェノール類である。この[I-a]の置換フェノール類としてはnが10~30、特に10~26のものが好ましく、その具体例としては例えばデシルフェノール、ドデシルフェノール、テトデシルフェノール、ヘキサデシルフェノール、オクタデシルフェノール、エイコシルフェノール、ドコシルフェノール及びトリアコンチルフェノール等を挙げることができる。

【0028】また、[I-b]の置換フェノール類としてはXが-R-CO-O-であり、Rが単結合である化合物が適当であり、nが10~30、特に10~26のものが好適であって、その具体例としては例えばヒドロキシ安息香酸デシル、ヒドロキシ安息香酸ドデシル、ヒドロキシ安息香酸テトラデシル、ヒドロキシ安息香酸ヘキサデシル、ヒドロキシ安息香酸エイコシル、ヒドロキシ安息香酸ドコシル及びヒドロキシ安息香酸トリアコンチルが挙げられる。

【0029】前記一般式[I-a]~[I-g]で示される置換フェノール類又は置換安息香酸クロライドにおいて置換基の位置は、p位又はo位が一般的に好ましく、その両者の混合物が好ましい。

【0030】前記単官能フェノール類は、得られたポリカーボネート共重合体の全末端に対して少なくとも5モル%、好ましくは少なくとも10モル%末端に導入されることが望ましく、また単官能フェノール類は単独で又は2

..... [I-h]

種以上混合して使用してもよい。

【0031】また、本発明のポリカーボネート共重合体において9, 9-ビス(4-ヒドロキシ-3-メチルフェニル)フルオレンが、全芳香族ヒドロキシ成分の60モル%以上である場合は、樹脂の流動性が低下することがあり、そのため前記一般式[I-a]~[I-g]で示される置換フェノール類又は置換安息香酸クロライド類を末端停止剤として使用することが好ましい。

【0032】本発明のポリカーボネート共重合体は、そのガラス転移点が155℃以上が好ましく、160℃以上がより好ましく、165℃以上が更に好ましい。

【0033】本発明において、前記ポリカーボネート共重合体にリン酸、亜リン酸、ホスホン酸、亜ホスホン酸及びこれらのエステルよりなる群から選択された少なくとも1種のリン化合物が、その共重合体に対して0.001~0.05重量%の割合で配合される。このリン化合物を配合することにより、ポリカーボネート樹脂組成物の熱安定性が向上し、成形時における分子量の低下や色相の悪化が防止される。かかるリン化合物としてはリン酸、亜リン酸、ホスホン酸、亜ホスホン酸及びこれらのエステルよりなる群から選択される少なくとも1種のリン化合物であり、好ましくは下記一般式

【0034】

【化16】



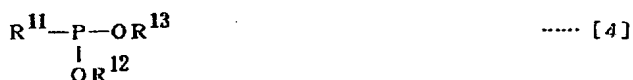
【0035】

【化17】



【0036】

【化18】



【0037】

【化19】



【0038】よりなる群から選択された少なくとも1種のリン化合物である。式中、R⁵~R¹⁶は夫々独立して水素原子、メチル、エチル、プロピル、イソプロピル、ブ

チル、イソブチル、tert-ブチル、ペンチル、ヘキシル、ヘプチル、オクチル、ノニル、デシル、ドデシル、ヘキサデシル、オクタデシル等の炭素数1~20のアルキル基、フェニル、トリル、ナフチル等の炭素数6~15のアリール基又はベンジル、フェネチル等の炭素数7~18のアラルキル基を表している。また1つの化合物中に2つのアルキル基が存在する場合は、その2つのアルキル基は互いに結合して環を形成していてもよい。

【0039】上記〔2〕式で示されるリン化合物としては例えばトリフェニルホスファイト、トリスノニルフェニルホスファイト、トリス(2,4-ジ-tert-ブチルフェニル)ホスファイト、トリデシルホスファイト、トリオクチルホスファイト、トリオクタデシルホスファイト、ジデシルモノフェニルホスファイト、ジオクチルモノフェニルホスファイト、ジイソプロピルモノフェニルホスファイト、モノブチルジフェニルホスファイト、モノデシルジフェニルホスファイト、モノオクチルジフェニルホスファイト、ビス(2,6-ジ-tert-ブチル-4-メチルフェニル)ペンタエリスリトールジホスファイト、2,2-メチレンビス(4,6-ジ-tert-ブチルフェニル)オクチルホスファイト、ビス(ノニルフェニル)ペンタエリスリトールジホスファイト、ビス(2,4-ジ-tert-ブチルフェニル)ペンタエリスリトールジホスファイト、ジステアрилペンタエリスリトールジホスファイト等が挙げられ、上記〔3〕式で示されるリン化合物としては例えばトリブチルホスフェート、トリメチルホスフェート、トリフェニルホスフェート、トリエチルホスフェート、ジフェニルモノオルソキセニルホスフェート、ジブチルホスフェート、ジオクチルホスフェート、ジイソプロピルホスフェート等が挙げられ、上記〔4〕式で示されるリン化合物としてはテトラキス(2,4-ジ-tert-ブチルフェニル)-4,4-ジフェニレンホスホナイト等が挙げられ、また上記〔5〕式で示される化合物としてはベンゼンホスホン酸ジメチル、ベンゼンホスホン酸ジエチル、ベンゼンホスホン酸ジプロピル等が挙げられる。なかでもジステアрилペンタエリスリトールジホスファイト、トリエチルホスフェート、ベンゼンホスホン酸ジメチルが好ましく使用される。かかるリン化合物の配合量は、ポリカーボネート共重合体に対して0.0001~0.05重量%であり、0.0005~0.02重量%が好ましく、0.001~0.01重量%が特に好ましい。配合量が0.0001重量%未満では上記効果が得られ難く、0.05重量%を超えると、逆にポリカーボネート組成物の熱安定性に悪影響を与え、また耐加水分解性も低下するので好ましくない。

【0040】本発明のポリカーボネート組成物には、酸化防止の目的で通常知られた酸化防止剤を添加することができる。その例としてはフェノール系酸化防止剤を示

すことができ、具体的には例えばトリエチレングリコールビス[3-(3-tert-ブチル-5-メチル-4-ヒドロキシフェニル)プロピオネート]、1,6-ヘキサンジオールビス[3-(3,5-ジ-tert-ブチル-4-ヒドロキシフェニル)プロピオネート]、ペンタエリスリトールテトラキス[3-(3,5-ジ-tert-ブチル-4-ヒドロキシフェニル)プロピオネート]、オクタデシル-3-(3,5-ジ-tert-ブチル-4-ヒドロキシフェニル)プロピオネート、1,3,5-トリメチル-2,4,6-トリス(3,5-ジ-tert-ブチル-4-ヒドロキシベンジル)ベンゼン、N,N-ヘキサメチレンビス(3,5-ジ-tert-ブチル-4-ヒドロキシ-ヒドロシナマイド)、3,5-ジ-tert-ブチル-4-ヒドロキシ-ベンジルホスホネート-ジエチルエステル、トリス(3,5-ジ-tert-ブチル-4-ヒドロキシベンジル)イソシアヌレート、3,9-ビス{1,1-ジメチル-2-[β-(3-tert-ブチル-4-ヒドロキシ-5-メチルフェニル)プロピオニルオキシ]エチル}-2,4,8,10-テトラオキサスピロ(5,5)ウンデカン等が挙げられる。これら酸化防止剤の好ましい添加量の範囲はポリカーボネート共重合体に対して0.0001~0.05重量%である。

【0041】更に本発明のポリカーボネート組成物には、必要に応じて一価又は多価アルコールの高級脂肪酸エステルを加えることもできる。この一価又は多価アルコールの高級脂肪酸エステルを配合することにより、ポリカーボネート組成物の成形時の金型からの離型性が改良され、ディスク基板の成形においては、離型荷重が少く、離型不良によるディスク基板の変形、ビットずれを防止できる。また、ポリカーボネート組成物の溶融流動性が改善される利点もある。

【0042】かかる高級脂肪酸エステルとしては、炭素原子数1~20の一価又は多価アルコールと炭素原子数10~30の飽和脂肪酸との部分エステル又は全エステルであるのが好ましい。また、かかる一価又は多価アルコールと飽和脂肪酸との部分エステル又は全エステルとしてはステアリン酸モノグリセリド、ステアリン酸モノソルビテート、ペヘニン酸モノグリセリド、ペンタエリスリトールモノステアレート、ペンタエリスリトールテトラステアレート、プロピレングリコールモノステアレート、ステアシルステアレート、パルミチルパルミテート、ブチルステアレート、メチラウレート、イソプロピルパルミテート、2-エチルヘキシルステアレート等が挙げられ、なかでもステアリン酸モノグリセリド、ペンタエリスリトールテトラステアレートが好ましく用いられる。かかるアルコールと高級脂肪酸とのエステルの配合量は、ポリカーボネート共重合体に対して0.01~2重量%であり、0.015~0.5重量%が好ましく、0.02~0.2重量%がより好ましい。配合量が

0.01重量%未満では上記効果が得られず、2重量%を越えると金型表面の汚れの原因となるので好ましくない。

【0043】本発明のポリカーボネート組成物には、更に光安定剤、着色剤、帯電防止剤、難燃剤、充填剤、滑剤等の添加剤を透明性を損なわない範囲で加えることができる。また、他のポリカーボネート樹脂、熱可塑性樹脂を本発明の目的を損なわない範囲で少割合添加することもできる。

【0044】本発明のポリカーボネート組成物を製造するには、任意の方法が採用される。例えばポリカーボネート溶液にブレンドする方法又はタンブラー、V型ブレンダー、ナウターミキサー、バンバリーミキサー、混練ロール、押出機等で混合する方法が適宜用いられる。このポリカーボネート組成物は例えば射出成形法、圧縮成形法、押出成形法、溶液キャスト法等任意の方法により成形される。

【0045】

【実施例】以下に実施例を挙げて本発明を更に説明する。なお、実施例中の部及び%は重量部及び重量%であり、評価は下記の方法によった。

(1) 比粘度：ポリマー0.7gを100mlの塩化メチレンに溶解し20℃の温度で測定した。

(2) ガラス転移点(Tg)：デュボン社製910型DSCにより測定した。

(3) 全光線透過率：ASTM D-1003に従って日本電色シグマ80を用いて測定した。

(4) 熱安定性：試料のペレットを120℃で5時間乾燥した後射出成形機〔住友重機(株)製SG-150〕を用い、シリンダー温度340℃で10分間滞留させたものとさせないものの試験片(縦70mm、横50mm、厚み2mm)を夫々作成し、その比粘度の変化($\Delta\eta_{sp}$)及び色相の変化(ΔE)を測定した。色相の変化は、JIS Z-8730に従い、日本電色(株)モデルZ-1001DPを用い、夫々のL、a、b値を測定して、次式により算出した。

【0046】

【数1】

$$\Delta E = \sqrt{(L - L')^2 + (a - a')^2 + (b - b')^2}$$

【0047】〔式中、L、a、bは滞留させないもの、L'、a'、b'は10分間滞留させたもの〕

【0048】〔実施例1〕温度計、攪拌機及び還流冷却器付き反応器にイオン交換水24623部及び48%水酸化ナトリウム水溶液4153部を仕込み、これに9,9-ビス(4-ヒドロキシ-3-メチルフェニル)フルオレン(以下“ビスクレゾールフルオレン”と略称することがある)635部、2,2-ビス(4-ヒドロキシフェニル)プロパン3444部及びヒドロサルファイト8部を溶解した後、塩化メチレン18188部を加え

た後攪拌下15~25℃でホスゲン1994部を60分を要して吹込んだ。ホスゲン吹込み終了後p-tert-ブチルフェノール100.7部を塩化メチレン1330部に溶解した溶液及び48%水酸化ナトリウム水溶液692.1部を加え、乳化させた後トリエチルアミン5.8部を加えて28~33℃で1時間攪拌して反応を終了した。反応終了後生成物を塩化メチレンで希釈して水洗した後塩酸酸性にして水洗し、水相の導電率がイオン交換水と殆ど同じになったところで、ニーダーにて塩化メチレンを蒸発して、ビスクレゾールフルオレンとビスフェノールAの比がモル比で10:90である無色のポリマー4284.5部(収率95%)を得た。このポリマーの比粘度は0.339、Tgは165℃であった。このポリマーにとリス(2,4-ジ-tert-ブチルフェニル)ホスファイトを0.003%、トリメチルホスフェートを0.005%、ステアリン酸モノグリセリドを0.045%加えてペレット化し、住友重機(株)製射出成形機を用いて70mm×50mm×2mmの見本板に射出成形した。このものの全光線透過率は89%、 $\Delta\eta_{sp}$ は0.002、 ΔE は0.1で良好な熱安定性を示した。

【0049】〔実施例2〕実施例1のビスクレゾールフルオレンの使用量を1269部、ビスフェノールAの使用量を3061部とする以外は実施例1と同様にして、ビスクレゾールフルオレンとビスフェノールAの比がモル比で20:80であるポリマー4432部(収率93%)を得た。このポリマーの比粘度は0.335、Tgは175℃であった。このポリマーにベンゼンホスホン酸ジメチルを0.01%、ステアリン酸モノグリセリドを0.045%加えてペレット化し、実施例1と同様に成形し、評価したところ、全光線透過率は89%、 $\Delta\eta_{sp}$ は0.003、 ΔE は0.2で良好な熱安定性を示した。

【0050】〔実施例3〕実施例1のビスクレゾールフルオレンの使用量を3171.4部、ビスフェノールAの使用量を1913部とする以外は実施例1と同様にしてビスクレゾールフルオレンとビスフェノールAの比がモル比で50:50であるポリマー5300部(収率96%)を得た。このポリマーの比粘度は0.320、Tgは205℃であった。このポリマーにジステアリルペンタエリスリトールジホスファイトを0.003%、トリエチルホスフェートを0.005%、ステアリン酸モノグリセリドを0.045%加えてペレット化し、実施例1と同様に成形し、評価したところ、全光線透過率は89%、 $\Delta\eta_{sp}$ は0.002、 ΔE は0.2で良好な熱安定性を示した。

【0051】〔実施例4〕ビスクレゾールフルオレンの使用量を4440部、ビスフェノールAの使用量を1147.8部とし、p-tert-ブチルフェノールに代えて炭素原子数23のアルキルフェノール(オルソ置換

体70%、パラ置換体30%)を239部使用する以外は実施例1と同様にしてビスクレゾールフルオレンとビスフェノールAの比がモル比で75:25であるポリマーを得た。このポリマーの比粘度は0.309、Tgは208℃であった。このポリマーにトリス(2,4-ジ-tert-ブチルフェニル)ホスファイトを0.003%、トリメチルホスフェートを0.005%、ステアリン酸モノグリセリドを0.05%加えてペレット化し、実施例1と同様に成形し、評価したところ全光線透過率は89%、 $\Delta\eta_{sp}$ は0.003、 ΔE は0.3と良好な熱安定性を示した。

【0052】[比較例1]実施例1において、トリス(2,6-ジ-tert-ブチルフェニル)ホスファイト及びトリメチルホスフェートを加えない以外は実施例1と同様にして見本板を成形し、評価した。この見本板の全光線透過率は89%であったが、 $\Delta\eta_{sp}$ は0.008、 ΔE は1.5と大きく、熱安定性が不足していた。

【0053】[比較例2]ビスフェノールAより得られた比粘度が0.346、Tgが148℃であるポリカーボネートを使用し、トリス(2,6-ジ-tert-ブチルフェニル)ホスファイト及びトリメチルホスフェートを加えない以外は実施例1と同様に成形し、評価した

ところ全光線透過率は89%、 $\Delta\eta_{sp}$ は0.005、 ΔE は0.6と熱安定性が不足していた。

【0054】[比較例3]実施例2において、ビスクレゾールフルオレンに代えてビスフェノールフルオレンを1176部使用する以外は実施例2と同様にしてポリマー4252部(収率91%)を得た。このポリマーの比粘度は0.334、Tgは183℃であった。このものに実施例2と同様の添加剤を同様に添加し、成形し、評価した結果全光線透過率は89%、 $\Delta\eta_{sp}$ は0.006、 ΔE は0.9と熱安定性が不足していた。また、このものの成形時のみ成形従事者の中で皮膚にかぶれを起こす者があった。

【0055】

【発明の効果】本発明のポリカーボネート組成物は、優れた透明性や耐熱性を有し、且つ安全性や熱安定性が著しくの改善されているので種々の成形品として利用することができる。例えば電気電子部品、光学ディスク、光学レンズ、ヘッドランプレンズ、液晶パネル、光カード、シート、フィルム、光ファイバー、コネクタ、蒸着プラスチック反射鏡、ディスプレイ等の光学部品の構造材料又は機能材料用途に適した光学用成形品として好適に用いられる。

フロントページの続き

(51)Int.Cl.⁶

C08K 5/524
5/5317

識別記号

FI

C08K 5/524
5/5317